

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003111

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-049879
Filing date: 25 February 2004 (25.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/003111

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 9 8 7 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

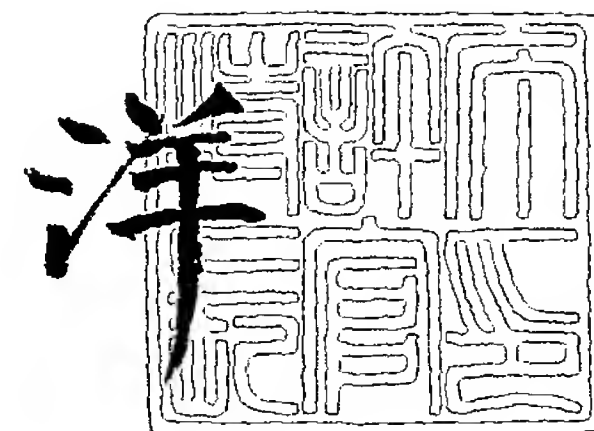
J P 2 0 0 4 - 0 4 9 8 7 9

出 願 人
Applicant(s): 旭化成株式会社

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 0 7 2

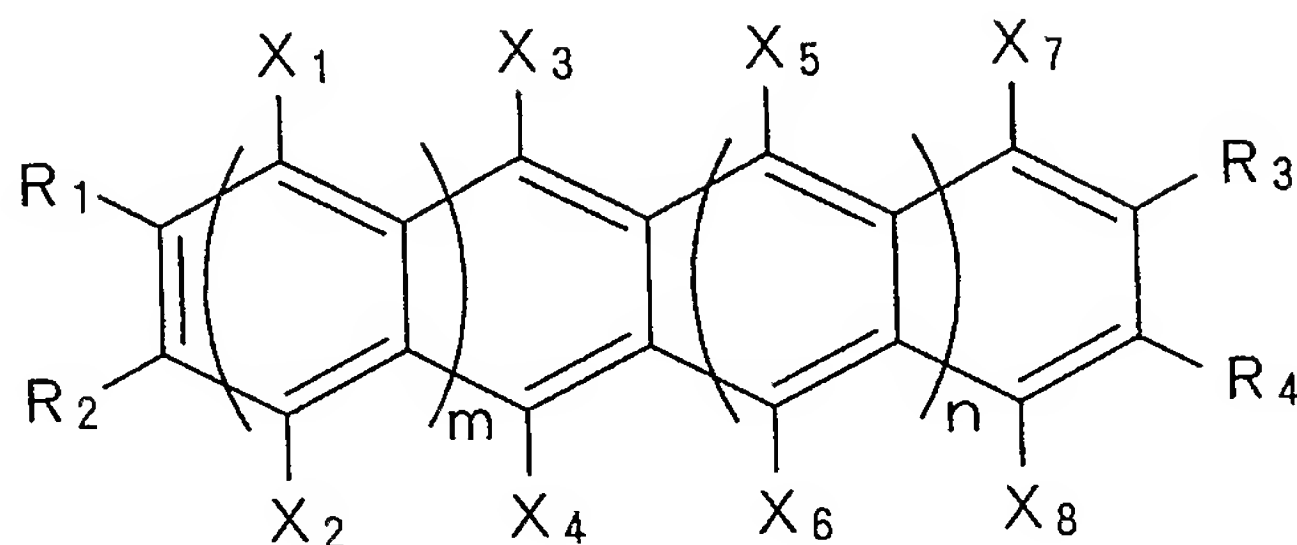
【書類名】 特許願
【整理番号】 B04007
【提出日】 平成16年 2月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 51/00
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県福岡市東区水谷 3 丁目 2 8 - 2 4
 【氏名】 成田 吉徳
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内
 【氏名】 長田 一人
【特許出願人】
 【識別番号】 0000000033
 【氏名又は名称】 旭化成株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100066980
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 哲也
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075579
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 嘉昭
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103850
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 崔 秀▲てつ▼
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001638
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9902179

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記の化学式 (I) で表されるような構造を有することを特徴とするポリアセン化合物

【化 1】



(I)

ただし、化学式 (I) 中の官能基 R₁, R₂, R₃, R₄ はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、エーテル基、アシル基、エステル基、カルボキシ基、ホルミル基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアン基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、水素原子、又はこれらのうちの 2 以上の基を含む官能基である。また、化学式 (I) 中の官能基 X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇, X₈ のうち少なくとも一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、m は 2 以上の整数であり、m + n は 3 以上 7 以下の整数である。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリアセン化合物で構成され、結晶性を有することを特徴とする有機半導体薄膜。

【請求項 3】

基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることを特徴とする請求項 2 に記載の有機半導体薄膜。

【請求項 4】

請求項 2 又は請求項 3 に記載の有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする有機半導体素子。

【請求項 5】

ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を請求項 2 又は請求項 3 に記載の有機半導体薄膜で構成したことを特徴とするトランジスタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアセン化合物及び有機半導体薄膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体材料に関する。また、該有機半導体材料を用いた有機半導体薄膜及び有機半導体素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体を用いたデバイスは、従来の無機半導体デバイスに比べて成膜条件がマイルドであり、各種基板上に半導体薄膜を形成したり、常温で成膜したりすることが可能であるため、低コスト化や、ポリマーフィルム等に薄膜を形成することによるフレキシブル化が期待されている。

有機半導体材料としては、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の共役系高分子化合物やそのオリゴマーとともに、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等のポリアセン化合物を中心とする芳香族化合物が研究されている。特に、ポリアセン化合物は分子間凝集力が強いこと高い結晶性を有していて、これによって高いキャリア移動度と、それによる優れた半導体デバイス特性とを発現することが報告されている。

【0003】

そして、ポリアセン化合物のデバイスへの利用形態としては蒸着膜又は単結晶があげられ、トランジスタ、太陽電池、レーザー等への応用が検討されている（非特許文献1～3を参照）。

また、蒸着法以外の方法でポリアセン化合物の薄膜を形成する方法として、ポリアセン化合物の一種であるペンタセンの前駆体の溶液を基板上に塗布し、加熱処理してペンタセン薄膜を形成する方法が報告されている（非特許文献4を参照）。この方法は、ポリアセン化合物は溶媒に対する溶解性が低いため、溶解性の高い前駆体の溶液を用いて薄膜を形成し、熱により前駆体をポリアセン化合物に変換するというものである。

【0004】

一方、置換基を有するポリアセン化合物は、高橋らの報告（非特許文献5）、グラハムらの報告（非特許文献6）、アンソニーらの報告（非特許文献7）及び、ミラーらの報告（非特許文献8）などに記載されており、さらに非特許文献9には2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンの合成例が、非特許文献10には2, 3, 9, 10-テトラクロロペンタセンの合成例がそれぞれ記載されている。

【0005】

なお、ペンタセンを超える移動度を有する有機半導体材料は、現在のところ知られていない。

【非特許文献1】「アドバンスド・マテリアルズ」, 2002年, 第14巻, p. 99

【非特許文献2】ジミトラコポウラスら, 「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス」, 1996年, 第80巻, p. 2501

【非特許文献3】クロークら, 「IEEE・トランザクション・オン・エレクトロニクス・デバイス」, 1999年, 第46巻, p. 1258

【非特許文献4】ブラウンら, 「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス」, 1996年, 第79巻, p. 2136

【非特許文献5】高橋ら, 「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー」, 2000年, 第122巻, p. 12876

【非特許文献6】グラハムら, 「ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー」, 1995年, 第60巻, p. 5770

【非特許文献7】アンソニーら, 「オーガニック・レターズ」, 2000年, 第2巻, p. 85

【非特許文献8】ミラーら, 「オーガニック・レターズ」, 2000年, 第2巻, p.

. 3979

【非特許文献9】「アドバンスド・マテリアルズ」, 2003年, 第15巻, p. 1

090

【非特許文献10】「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー」,
2003年, 第125巻, p. 10190

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前述のような前駆体を利用してポリアセン化合物の薄膜を形成する方法は、前記前駆体をポリアセン化合物に変換するために高温処理が必要であるという問題点は、有していた（例えば、ペンタセンの場合であれば150℃程度）。また、ポリアセン化合物への変換反応を完全に行うことが難しいため未反応部分が欠陥として残ったり、高温により変性が生じて欠陥となったりするという問題点も併せて有していた。

【0007】

一方、前述の高橋らの報告等には、各種のポリアセン化合物に置換基を導入した誘導体が記載されているが、有機半導体材料としての特性や薄膜化に関しては記載されていない。また、2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンや2, 3, 9, 10-テトラクロロペンタセンが合成されているが、それぞれの薄膜の移動度はペンタセンよりも劣っている。特に、後者は高温下での薄膜形成過程において変性が生じるため、半導体としての性質を示さない。

そこで、本発明は、前述のような従来技術が有する問題点を解決し、高い移動度を発現し且つ溶媒に対する溶解性に優れる有機半導体材料を提供することを課題とする。また、高い移動度を有する有機半導体薄膜、及び、電子特性の優れた有機半導体素子を提供することを併せて課題とする。

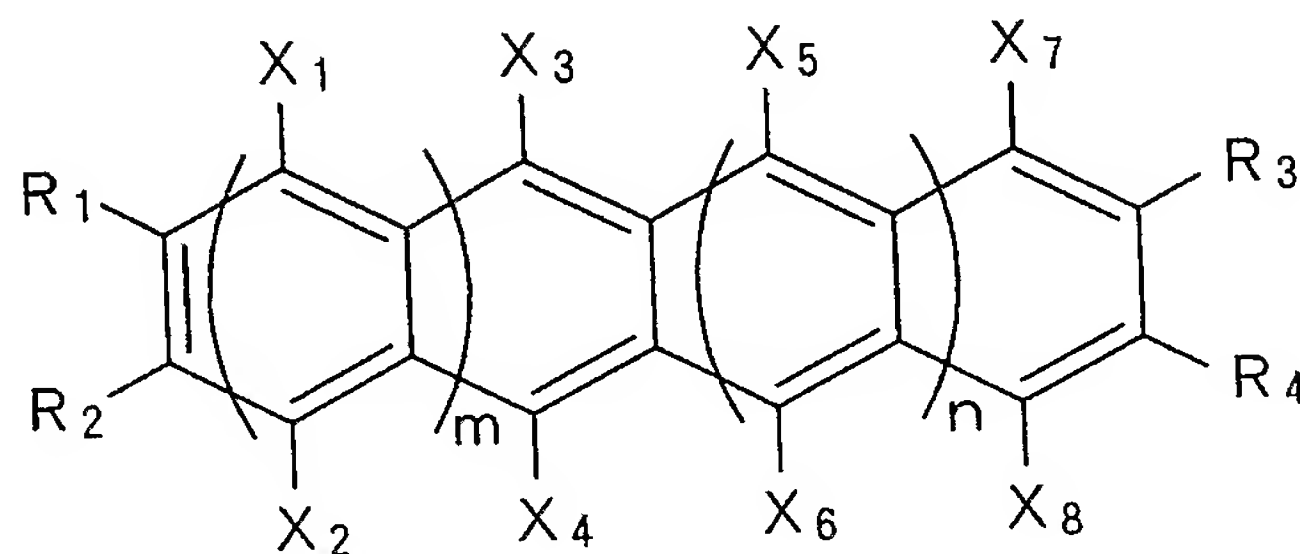
【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するため、本発明は次のような構成からなる。すなわち、本発明に係る請求項1のポリアセン化合物は、下記の化学式(I)で表されるような構造を有することを特徴とする。

【0009】

【化1】



(I)

【0010】

ただし、化学式(I)中の官能基R1, R2, R3, R4はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、エーテル基、アシル基、エステル基、カルボキシ基、ホルミル基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアン基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、水素原子、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基である。また、化学式(I)中の官能基X1, X2, X3, X4, X5, X6, X7, X8のうち少なくとも一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、mは2以上の整数であり、m+nは3以上7以下の整数である。

【0011】

また、本発明に係る請求項2の有機半導体薄膜は、請求項1に記載のポリアセン化合物で構成され、結晶性を有することを特徴とする。

さらに、本発明に係る請求項3の有機半導体薄膜は、請求項2に記載の有機半導体薄膜において、基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることを特徴とする。

【0012】

さらに、本発明に係る請求項4の有機半導体素子は、請求項2又は請求項3に記載の有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする。

さらに、本発明に係る請求項5のトランジスタは、ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を請求項2又は請求項3に記載の有機半導体薄膜で構成したことを特徴とする。

【0013】

本発明のポリアセン化合物は、細長い形のポリアセン骨格の長軸方向の端部（一方又は両方の端部）に官能基を有し、且つ、側面部分にハロゲン基を有する構造である。本発明者らは、ポリアセン化合物の長軸方向の端部に官能基を導入することによって、溶媒に対する溶解性が向上し、側面部分にハロゲン基を導入することによって、耐酸化性が向上すると考え、前記化学式（I）で表されるような構造を有する新規なポリアセン化合物を発明するに至った。

【0014】

そして、本発明のポリアセン化合物及びその薄膜は、従来の有機材料中で最も高い移動度を有するペンタセンと同程度又はそれを超える高い移動度を発現することを見出した。また、常温において溶媒に対する溶解性が乏しいペンタセンと比べて、本発明のポリアセン化合物は溶解性が優れていること、及び、耐酸化性が優れていることを見出した。さらに、本発明のポリアセン化合物の薄膜を用いた有機半導体素子は、優れた電子特性を示すことを見出した。

【発明の効果】

【0015】

本発明のポリアセン化合物は、高い移動度を発現するとともに、溶媒に対する溶解性及び耐酸化性に優れる。また、本発明の有機半導体薄膜は高い移動度を有している。さらに、本発明の有機半導体素子は優れた電子特性を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のポリアセン化合物は、前記化学式（I）に示すような構造の化合物であり、官能基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は前述のような官能基である。官能基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全部が異種の官能基でもよいし、全部又は一部が同種の官能基でもよい。例えば、官能基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全部がアルキル基でもよいし、一部がアルキル基で他部が水素原子でもよいし、全部が水素原子でもよい。

【0017】

また、官能基 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 の少なくとも1つはハロゲン基であり、他のものは水素原子である。官能基 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 のうち1つがハロゲン基で、他の7つが水素原子でもよいし、全てがハロゲン基であってもよい。官能基 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 のうち2つ以上がハロゲン基である場合には、それらのハロゲン基は同種であってもよいし、異種であってもよい。

【0018】

ポリアセン骨格の長軸方向の端部及び側面部分の両方に官能基を有する本発明のペンタセン化合物は、分子同士のスタッキング時に官能基が障害（立体障害）となるため、分子間の共役面の重なりが阻害されることがある。したがって、側面部分のハロゲン基の数は少ない方が好ましい。また、ハロゲン基の種類は、ファンデルワールス半径の最も小さい

フッ素が好ましい。

【0019】

長軸方向の端部の官能基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数は1～15個が好ましい。炭化水素基の構造は、直鎖状や分岐状でもよいし、環状構造でもよい。また、アルケニル基及びアルキニル基においては、二重結合及び三重結合は官能基中のどの位置にあっても差し支えない。二重結合及び三重結合は、官能基の構造を強固とする目的、不飽和結合基を用いてさらに他の分子と反応させる目的、あるいは不飽和結合基同士を反応（結合）又は重合させる目的で利用することができる。

【0020】

次に、本発明のポリアセン化合物の合成方法について説明する。

例えば6, 13-ジハロゲン化ペンタセンは、フタルアルデヒド誘導体とシクロヘキサノン-1, 4-ジオンとの環化縮合反応によって容易に得られる6, 13-ペンタセンキノン中間体から、2段階で合成することができる。すなわち、6, 13-ペンタセンキノン中間体は水素化リチウムアルミニウム等の水素化金属塩で容易に還元され、6, 13-ジヒドロキシペンタセン中間体を与える。続いて、6, 13-ジヒドロキシペンタセン中間体をN-ハロゲン化スクシンイミド、ジメチルスルフィドと反応させると、ハロゲン置換と芳香化とが連続して進行し、6, 13-ジハロゲン化ペンタセンが得られる。本発明のポリアセン化合物は、上記のような合成方法と同様の方法で合成することが可能であり、所望の含ハロゲン多置換ペンタセンを効率良く得ることができる。

【0021】

また、本発明のポリアセン化合物は上記のような方法で合成した後、昇華、再結晶等の通常の精製法により精製し、高純度化することができる。

本発明のポリアセン化合物は結晶性を有し、この結晶構造はヘリンボン型で、分子が配列した構造を示す。このヘリンボン構造の結晶構造においては、細長い分子が矢筈状にスタックされた格子構造をとる。これら結晶構造は、前述のように精製し、高純度化した結晶を用いて、X線回折により構造決定することができる。

【0022】

また、本発明のポリアセン化合物は、無置換のポリアセン化合物と同様に斜方晶系構造又は立方晶系構造を示す。ここで、結晶の格子定数 a , b , c が決定でき、この c 軸格子定数は細長い分子の分子長が配列した格子ユニット長さに対応し、 a 軸及び b 軸格子定数は分子の共役面がスタックした分子カラム面内の格子ユニットの大きさに対応する。

さらに、本発明のポリアセン化合物は、分子の共役面がスタックした面の分子間距離（ a 軸及び b 軸格子定数に対応する）が、無置換のポリアセン化合物と比較して同等又は縮小した構造を示す。このことは分子間の π 電子の重なりが大きく、キャリアが容易に分子間を移動できることにつながり、高い移動度を示す原因と考えられる。また、 c 軸格子定数はポリアセン化合物の長軸方向の分子長に対応して変化し、ほぼ分子長と同等又は若干小さい値を示す。

【0023】

さらに、本発明のポリアセン化合物は、分子構造中にハロゲン元素を有しているため、ハロゲン元素を有していないものと比べて耐酸化性が優れている。これは、ハロゲン元素の導入により分子のイオン化ポテンシャルが増加し、酸素等の酸化剤に対する反応性が低下したためである。また、ハロゲン元素の導入により電子受容性分子との電荷移動も抑制されるので、半導体のキャリア濃度変動安定性にもつながる。さらに、本発明のポリアセン化合物で電界効果トランジスタを製造した場合には、ゲート電圧に対してドレイン電流の変化が大きくなり、高い on/off 電流比が得られる。

【0024】

次に、本発明の有機半導体薄膜について説明する。

本発明の有機半導体薄膜の形成方法としては、公知の方法を採用することが可能であり、例えば、真空蒸着、MBE法（Molecular Beam Epitaxy）、スパッタリング法、レーザー

一蒸着法、気相輸送成長法等があげられる。そして、このような方法により、基板表面に薄膜を形成することができる。

【0025】

本発明で用いるポリアセン化合物は昇華性を示すので、前述の方法で薄膜を形成することが可能である。MBE法、真空蒸着法、及び気相輸送成長法は、ポリアセン化合物を加熱して昇華した蒸気を、高真空、真空、低真空又は常圧で基板表面に輸送して薄膜を形成するものである。また、スパッタリング法は、ポリアセン化合物をプラズマ中でイオン化させて、ポリアセン化合物の分子を基板上に堆積して薄膜を形成する方法である。また、レーザー蒸着法は、レーザー照射によりポリアセン化合物を加熱して蒸気を生成させ、ポリアセン化合物の分子を基板上に堆積して薄膜を形成する方法である。前述の製法のうち MBE法、真空蒸着法、及び気相輸送成長法は、生成する薄膜の平坦性及び結晶性に優れるので好ましい。

【0026】

MBE法や真空蒸着法における薄膜作製条件としては、例えば、基板温度は室温以上 100℃以下とすることが好ましい。基板温度が低温であるとアモルファス状の薄膜が形成されやすく、また、100℃を超えると薄膜の表面平滑性が低下する。また、気相輸送成長法の場合は、基板温度は室温以上 200℃以下とすることが好ましい。

また、本発明のポリアセン化合物は、薄膜成長速度が高い場合でも結晶性の良好な薄膜を形成しやすく、高速成膜が可能である。成長速度は、 0.1 nm/min 以上 $1 \mu\text{m/sec}$ 以下の範囲とすることが好ましい。 0.1 nm/min 未満では結晶性が低下しやすく、 $1 \mu\text{m/sec}$ を超えると薄膜の表面平滑性が低下する。

【0027】

また、本発明の有機半導体薄膜は、ウェットプロセスで形成することも可能である。従来公知の無置換ポリアセン化合物は一般の溶媒に室温では難溶であり、溶液化と溶液の塗布による薄膜形成とが困難であったが、本発明のポリアセン化合物は、官能基の導入により溶媒に対する溶解性が無置換ポリアセン化合物と比べて同等又は高いので、溶液化と溶液の塗布による薄膜形成とが可能である。

【0028】

本発明の有機半導体薄膜は、本発明のポリアセン化合物の溶液を基板等のベース上に被覆した上、加熱等の方法により前記溶媒を気化させることにより得ることができる。前記溶液をベース上に被覆する方法としては、塗布、噴霧の他、ベースを前記溶液に接触させる方法等があげられる。具体的には、スピコート、ディップコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ブレード塗布、印刷（平版印刷、凹版印刷、凸版印刷等）等の公知の方法があげられる。

このような操作は、通常の大気下又は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことができる。ただし、一部のポリアセン化合物の溶液は酸化されやすい場合もあるため、溶液の作製、保存及び有機半導体薄膜の作製は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0029】

また、溶媒を気化させる際には、ベース付近の温度や雰囲気の溶媒蒸気圧により気液界面の溶媒気化速度を調節することによって、結晶成長を制御することができる。さらに、ポリアセン化合物の溶液にベースを接触させて、過飽和状態でベースの表面に有機半導体薄膜を形成させることも可能である。さらに、所望により、ポリアセン化合物の溶液とベースとの界面に、温度勾配、電場、磁場の少なくとも1つを印加して、結晶成長を制御することができる。これらの方法により高結晶性の有機半導体薄膜を製造することが可能であり、得られた有機半導体薄膜は高結晶性であることから半導体特性が優れている。

【0030】

さらに、有機半導体薄膜の安定性、半導体特性の点から、有機半導体薄膜中に残存する溶媒の量は低いことが好ましい。よって、通常は、有機半導体薄膜を形成した後に再度加熱処理及び／又は減圧処理を施して、有機半導体薄膜中に残存する溶媒をほぼ完全に除去

することが好ましい。

このように、ドライプロセス又はウェットプロセスによりポリアセン化合物からなる有機半導体薄膜が形成できる。

【0031】

前述したように、本発明のポリアセン化合物は、結晶性及び半導体特性に優れた薄膜を形成することができる。また、本発明の有機半導体薄膜においては、ポリアセン化合物は、分子の長軸をベース面に対して垂直にして配向している。このことは、ポリアセン化合物の分子の分子凝集力が強く、分子面同士でスタックした分子カラムを形成しやすいためであると考えられる。したがって、有機半導体薄膜のX線回折パターンは、結晶の(00n)面強度が強く現れやすい。この面間距離は、結晶のc軸格子定数にあたる。

【0032】

また、本発明のポリアセン化合物は、その結晶の結晶軸のa軸方向及び／又はb軸方向の分子間距離が縮小する場合があります、この分子間距離の縮小によってキャリア移動が起こりやすく、その結果、高い移動度を示す。このような有機半導体薄膜で構成された有機半導体素子は、層状に形成された分子カラムに沿ってキャリアが流れやすい性質を持つものと思われる。そして、このa軸及びb軸の格子定数は、斜め入射X線回折、透過型電子線回折、薄膜のエッジ部にX線を入射させ回折を測定する方法などによって観測することができる。

【0033】

さらに、通常の無機半導体薄膜は、その結晶性がベースの材料の結晶性、面方位の影響を受けるが、本発明の有機半導体薄膜は、ベースの材料の結晶性、面方位に関係なく高結晶性の薄膜となる。よって、ベースの材料には、結晶性、非晶性に関係なく種々の材料を用いることが可能である。

例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、サファイア、チッ化珪素、炭化珪素等のセラミック、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガリウム燐、ガリウム窒素等の半導体、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート等の樹脂、紙、不織布などがあげられる。

【0034】

また、ベースの形状は特に限定されるものではないが、通常はシート状のベースや板状のベース(基板)が用いられる。

本発明の有機半導体薄膜はキャリア移動度が高いことが特徴であり、 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であり、最も好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上である。

【0035】

このような有機半導体薄膜を用いることにより、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等の分野において有益な半導体素子を製造することができる。このような半導体素子の例としては、ダイオード、トランジスタ、薄膜トランジスタ、メモリ、フォトダイオード、発光ダイオード、発光トランジスタ、センサ等があげられる。

トランジスタ及び薄膜トランジスタは、ディスプレイに利用することが可能であり、液晶ディスプレイ、分散型液晶ディスプレイ、電気泳動型ディスプレイ、粒子回転型表示素子、エレクトロクロミックディスプレイ、有機発光ディスプレイ、電子ペーパー等の種々の表示素子に利用可能である。トランジスタ及び薄膜トランジスタは、これらの表示素子において表示画素のスイッチング用トランジスタ、信号ドライバ回路素子、メモリ回路素子、信号処理回路素子等に利用される。

【0036】

半導体素子がトランジスタである場合には、その素子構造としては、例えば、基板／ゲート電極／絶縁体層(誘電体層)／ソース電極・ドレイン電極／半導体層という構造、基

板／半導体層／ソース電極・ドレイン電極／絶縁体層（誘電体層）／ゲート電極という構造、基板／ソース電極（又はドレイン電極）／半導体層＋絶縁体層（誘電体層）＋ゲート電極／ドレイン電極（又はソース電極）という構造等があげられる。このとき、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極は、それぞれ複数設けてもよい。また、複数の半導体層を同一平面内に設けてもよいし、積層して設けてもよい。

【0037】

トランジスタの構成としては、MOS（メタルー酸化物（絶縁体層）－半導体）型及びバイポーラ型のいずれでも採用可能である。ポリアセン化合物は、通常はp型半導体であるので、ドナードーピングしてn型半導体としたポリアセン化合物と組み合わせたり、ポリアセン化合物以外のn型半導体と組み合わせたりすることにより、素子を構成することができる。

【0038】

また、半導体素子がダイオードである場合には、その素子構造としては、例えば、電極／n型半導体層／p型半導体層／電極という構造があげられる。そして、p型半導体層に本発明の有機半導体薄膜が使用され、n型半導体層に前述のn型半導体が使用される。

半導体素子における有機半導体薄膜内部又は有機半導体薄膜表面と電極との接合面の少なくとも一部は、ショットキー接合及び／又はトンネル接合とすることができる。このような接合構造を有する半導体素子は、単純な構成でダイオードやトランジスタを作製することができるので好ましい。さらに、このような接合構造を有する有機半導体素子を複数接合して、インバータ、オシレータ、メモリ、センサ等の素子を形成することもできる。

【0039】

さらに、本発明の半導体素子を表示素子として用いる場合は、表示素子の各画素に配置され各画素の表示をスイッチングするトランジスタ素子（ディスプレイTFT）として利用できる。このようなアクティブ駆動表示素子は、対向する導電性基板のパターニングが不要なため、回路構成によっては、画素をスイッチングするトランジスタを持たないパッシブ駆動表示素子と比べて画素配線を簡略化できる。通常は、1画素当たり1個から数個のスイッチング用トランジスタが配置される。このような表示素子は、基板面に二次元的に形成したデータラインとゲートラインとを交差した構造を有し、データラインやゲートラインがトランジスタのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極にそれぞれ接合されている。なお、データラインとゲートラインとを分割することや、電流供給ライン、信号ラインを追加することも可能である。

【0040】

また、表示素子の画素に、画素配線、トランジスタに加えてキャパシタを併設して、信号を記録する機能を付与することもできる。さらに、表示素子が形成された基板に、データライン及びゲートラインのドライバ、画素信号のメモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ等を搭載することもできる。

また、本発明の有機半導体素子は、ICカード、スマートカード、及び電子タグにおける演算素子、記憶素子としても利用することができる。その場合、これらが接触型であっても非接触型であっても、問題なく適用可能である。このICカード、スマートカード、及び電子タグは、メモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ、キャパシタ等で構成されており、さらにアンテナ、バッテリーを備えていてもよい。

【0041】

さらに、本発明の有機半導体素子でダイオード、ショットキー接合構造を有する素子、トンネル接合構造を有する素子を構成すれば、その素子は光電変換素子、太陽電池、赤外線センサ等の受光素子、フォトダイオードとして利用することもできるし、発光素子として利用することもできる。また、本発明の有機半導体素子でトランジスタを構成すれば、そのトランジスタは発光トランジスタとして利用することができる。これらの発光素子の発光層には、公知の有機材料や無機材料を使用することができる。

【0042】

さらに、本発明の有機半導体素子はセンサとして利用することができ、ガスセンサ、バイオセンサ、血液センサ、免疫センサ、人工網膜、味覚センサ等、種々のセンサに応用することができる。通常は、有機半導体素子を構成する有機半導体薄膜に測定対象物を接触又は隣接させた際に生じる有機半導体薄膜の抵抗値の変化によって、測定対象物の分析を行うことができる。

【0043】

以下に、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

〔実施例1〕

〔中間体の合成方法について〕

2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ペンタセンキノン 649 mg をテトラヒドロフラン (THF) 30 ml に溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレートの THF 溶液 (濃度は 1 mol / 1000 ml) を 5 ml 加え、窒素雰囲気下で 12 時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンをほぼ定量的に得た。

【0044】

得られた 6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

FAB-MS (NBA) : $m/z = 649$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.88 及び 0.91 (m, 12 H)、1.32 及び 1.35 (m, 16 H)、1.48 及び 1.52 (m, 8 H)、1.63 及び 1.67 (m, 8 H)、2.75 (t, 8 H)、5.74 (s, 2 H)、7.58 (s, 4 H)、7.80 (s, 4 H)

【0045】

〔ポリアセン化合物の製造方法について〕

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド 382 mg をジクロロメタン 40 ml に溶解させ、 -20°C に冷却した。そして、ジメチルスルフィド 0.32 ml を滴下した後、10 分撹拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン 231 mg をジクロロメタン 20 ml に溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して 18 時間反応させた。

【0046】

水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をベンゼンと n-ヘキサンとの混合溶媒から再沈殿を行うと、純粋な 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン 74 mg が得られた。この反応における収率は 30% であった。

【0047】

得られた 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

FAB-MS (NBA) : $m/z = 684, 682$

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示し、得られたチャートを図 1 に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.90 及び 0.93 (m, 12 H)、1.35 及び 1.39 (m, 16 H)、1.48 及び 1.50 (m, 8 H)、1.71 及び 1.80 (m, 8 H)、2.77 (t, 8 H)、7.76 (s, 4 H)、9.01 (s, 4 H)

【0048】

〔有機半導体薄膜の製造方法について〕

前述のようにして合成した 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペ

ンタセンを窒素雰囲気中でクロロホルムに溶解し、青紫色の溶液（濃度は0.2質量%）を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピコート（回転速度：2000 rpm、回転時間：20秒間）して、膜厚120 nmの6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を形成した。

【0049】

得られた6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果（図2に示すチャートを参照）、(00n)面に相当する回折線（ $n=1, 2, 3, 4$ ）が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は4.2 nmであることが分かった。6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン分子の長軸方向の長さが4.0~4.2 nmであることから、6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

【0050】

〔有機半導体素子について〕

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板（厚さ200 nmの熱酸化膜を表面に備えた基板）の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間（チャンネル長）は20 μm 、パターン長さ（チャンネル幅）は500 μm である。

【0051】

このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピコートにより6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10 Vから-40 Vまで、10 Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された（図3を参照）。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

【0052】

〔実施例2〕

〔ポリアセン化合物の製造方法について〕

ペンタセンキノンをTHFに分散させ、そこに水素化ホウ素リチウム（使用量は4倍当量）のTHF溶液を滴下し、室温で12時間反応させた。得られた均一溶液から溶媒を留去した後に、抽出を行って、6, 13-ジヒドロキシペンタセンを得た。

得られた6, 13-ジヒドロキシペンタセンのTHF溶液に、ジエチルアミノサルファートリフルオライドを8倍当量混合し、室温で3日間反応させ、析出した結晶を洗浄して、6, 13-ジフルオロ-6, 13-ジヒドロペンタセンを得た。そして、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧雰囲気下、300℃で加熱しながら昇華精製することにより、6, 13-ジフルオロペンタセンを得た。

得られた6, 13-ジフルオロペンタセンについて質量分析を行ったところ、 $m/z = 314$ がメインピークで観測され、その構造が確認された。

【0053】

〔有機半導体薄膜の製造方法について〕

前述のようにして合成した6, 13-ジフルオロペンタセンを真空蒸着することにより、膜厚50 nmの6, 13-ジフルオロペンタセン薄膜をシリコン基板上に形成した。なお、雰囲気圧力は $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、薄膜成長速度は0.06 nm/sec、基板温度は40℃とした。

得られた6, 13-ジフルオロペンタセン薄膜のX線回折パターン測定によって、(00n)面に相当する回折線（ $n=1, 2, 3, 4, 5$ ）が観測され、c軸の格子定数は1.5 nmであった。この結果から、6, 13-ジフルオロペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分

かった。

【0054】

〔有機半導体素子について〕

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板（厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板）の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間（チャンネル長）は20 μ m、パターン長さ（チャンネル幅）は500 μ mである。

このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様の真空蒸着法により6, 13-ジフルオロペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

実施例1の場合と同様にしてトランジスタ特性を評価した結果、電界効果移動度は0.25cm²/V \cdot sで、on/off電流比は 1×10^6 であった。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明は、エレクトロニクス、フォトンクス、バイオエレクトロニクス等において好適である。

【図面の簡単な説明】

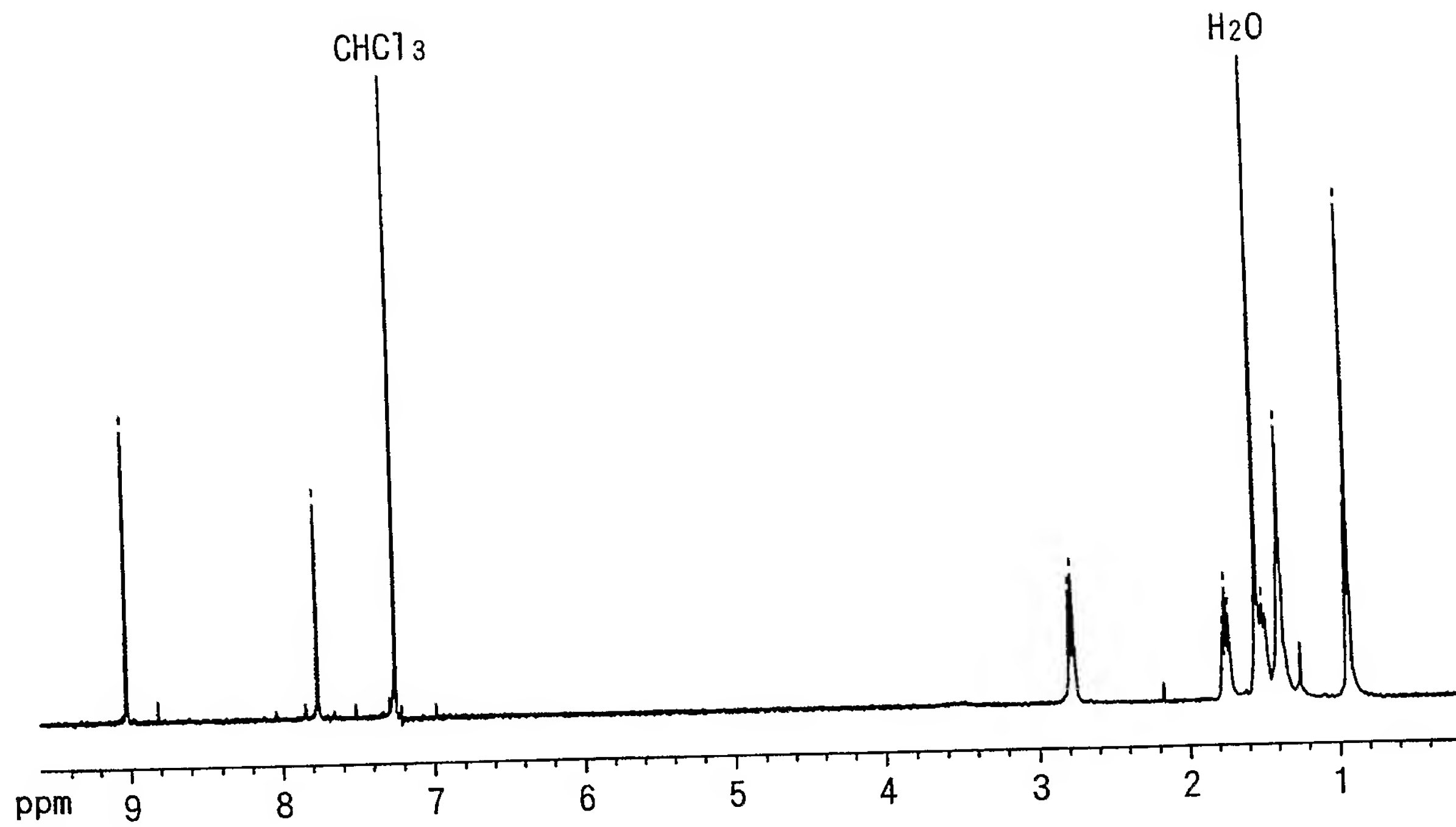
【0056】

【図1】 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの¹H-NMRスペクトルを示す図である。

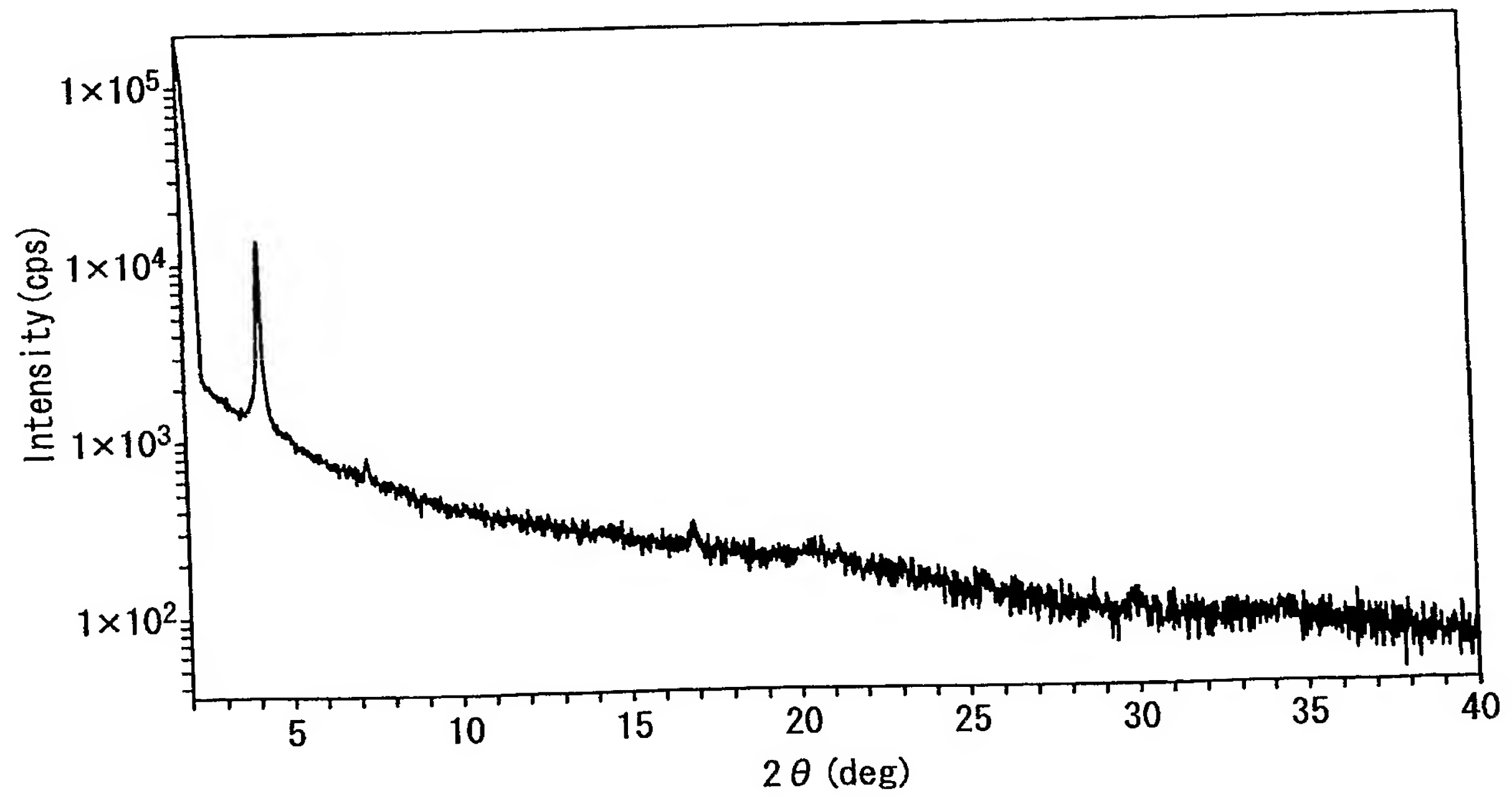
【図2】 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図3】 実施例のトランジスタのドレイン電流／ドレイン電圧曲線を示す図である。

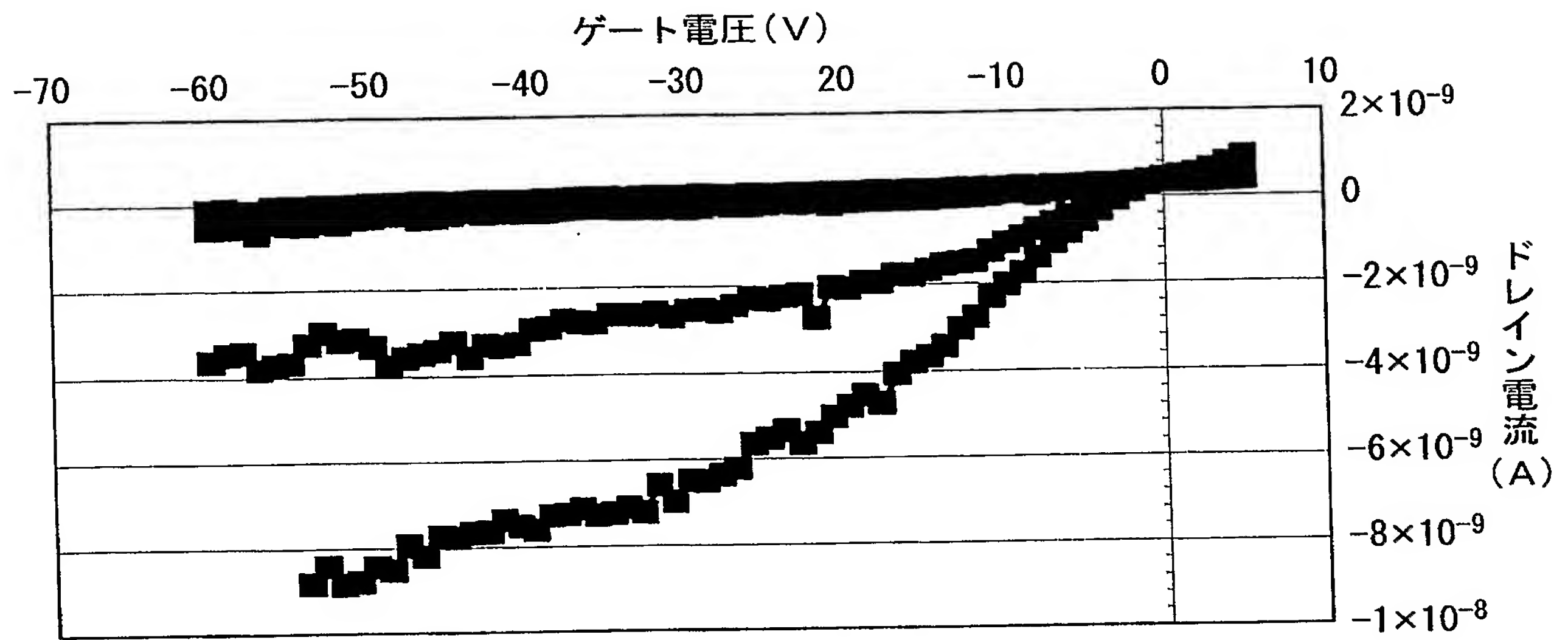
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い移動度を発現し且つ溶媒に対する溶解性及び耐酸化性に優れる有機半導体材料を提供する。また、高い移動度を有する有機半導体薄膜、及び、電子特性の優れた有機半導体素子を提供する。

【解決手段】 ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成したシリコン基板上に、6，13位にハロゲン元素を導入したペンタセン化合物の薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 B04007
【提出日】 平成16年12月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004- 49879
【補正をする者】
 【識別番号】 000000033
 【氏名又は名称】 旭化成株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100066980
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 哲也
【手続補正1】
 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県福岡市東区水谷 3 丁目 2 8 - 2 4
 【氏名】 成田 吉徳
 【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内
 【氏名】 長田 一人
 【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県福岡市東区箱崎 7 丁目 2 0 - 1 1 - 1 0 0 1
 【氏名】 焼山 正敏
【その他】 本願の出願に際し、出願人の特許担当部署から代理人宛に送付された特許出願の出願原稿作成依頼書には、発明者の氏名として「成田 吉徳」及び「長田 一人」と記載されていました。従って、代理人はこれに基づいて願書を作成し、特許出願しました。しかし出願後、出願人から、本願発明の発明者は「成田 吉徳」、「長田 一人」並びに「焼山 正敏」の 3 名であったにもかかわらず、出願人の特許担当部署における錯誤により、「焼山 正敏」を欠落して出願原稿作成依頼書を作成してしまった、との連絡がありました。以上のとおり、「成田 吉徳」及び「長田 一人」の 2 名が記載された出願時の発明者の表示は誤りです。また、本願発明の真の発明者が「成田 吉徳」、「長田 一人」並びに「焼山 正敏」の 3 名であることは、同日提出の宣誓書によっても明らかです。よって、本願の発明者の表示の誤りを訂正します。

【提出物件の目録】
 【物件名】 発明者相互の宣誓書 1
 【提出物件の特記事項】 追って補充する

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-049879
受付番号	50402125723
書類名	手続補正書
担当官	中村 佳代 7842
作成日	平成 17 年 1 月 25 日

< 認定情報・付加情報 >

【補正をする者】

【識別番号】

000000033

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

【氏名又は名称】

旭化成株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100066980

【住所又は居所】

東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本
町ビル 8 階 日栄国際特許事務所

【氏名又は名称】

森 哲也

特願 2 0 0 4 - 0 4 9 8 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社